

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208627

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 22/14	MMH		C 0 8 F 22/14	MMH
H 0 5 K 1/00			H 0 5 K 1/00	
1/03	6 1 0		1/03	6 1 0 J
				6 1 0 H

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-42073

(22) 出願日 平成8年(1996)2月5日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 山田 俊昭

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 天谷 直之

愛知県知多郡武豊町字西門8番地

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電性高分子材料ならびにそれを用いたフィルム、基板および電子部品

(57) 【要約】

【課題】 高周波用の電気絶縁材料とすることができる低誘電率で誘電損失の少ない高分子材料を提供する。

【解決手段】 フマル酸ジエステル単量体、またはこれとビニル系モノマーとを含有する単量体組成物を重合して低誘電性高分子材料を得る。

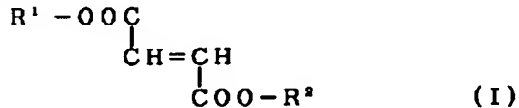
【特許請求の範囲】

【請求項1】 単量体として少なくともフマル酸ジエステルを含む単量体組成物を重合して得られた低誘電性高分子材料。

【請求項2】 500MHz 以上の高周波帯域で使用される請求項1の低誘電性高分子材料。

【請求項3】 フマル酸ジエステルが下記式(I)で表される請求項1または2の低誘電性高分子材料。

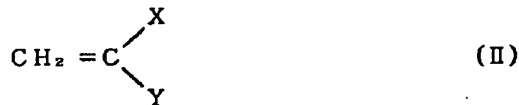
【化1】



【式(I)において、 R^1 はアルキル基またはシクロアルキル基を表し、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 および R^2 は同一でも異なるものであってもよい。】

【請求項4】 単量体組成物がさらに下記式(II)で表されるビニル系単量体を含む請求項1～3のいずれかの低誘電性高分子材料。

【化2】



【式(II)において、Xは水素原子またはメチル基を表し、Yはフッ素原子、塩素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、エーテル基、アシル基またはエステル基を表す。】

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの低誘電性高分子材料を用いた膜厚1 μ m 以上のフィルム。

【請求項6】 請求項5のフィルムを積層した基板。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかの低誘電性高分子材料をガラス繊維に含浸させた膜厚30 μ m 以上のフィルム。

【請求項8】 請求項7のフィルムを積層した基板。

【請求項9】 500MHz 以上の高周波帯域で使用される請求項5または7のフィルム。

【請求項10】 500MHz 以上の高周波帯域で使用される請求項6または8の基板。

【請求項11】 請求項1～4のいずれかの低誘電性高分子材料を用いた500MHz 以上の高周波帯域で使用される電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な低誘電性高分子材料およびそれを用いたフィルム、基板、電子部品に関するものである。さらに詳しくは、特に高周波帯域における電気特性において、低誘電率、低い誘電正接性能を有し、かつ高温領域までの耐熱性、金属箔に対する密

着性ないし接着性に優れ、しかも薄膜形成能を有する低誘電性高分子材料に関し、さらにはこの低誘電性高分子材料を、それ自体でフィルム化するか、ガラス繊維に含浸させて得られるフィルムおよびこれらのフィルムを積層することにより得られる基板等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、通信情報量の急増に伴い、通信機の小型化、軽量化、高速化が強く望まれており、これに対応できる低誘電性電気絶縁材料が要求されている。特に自動車電話、デジタル携帯電話機等の携帯移動体通信、衛星通信に使用される電波の周波数帯域はメガからギガ帯の高周波帯域のものが使用されている。これら通信手段として使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子素子の小型高密度実装化等が図られている。このメガヘルツからギガヘルツ帯のような高周波領域に対応した通信機の小型化、軽量化のためには、優れた高周波電送特性と低誘電特性とを合わせもつ電気絶縁材料の開発が必要である。すなわち素子回路内では誘電損失といわれる伝送過程におけるエネルギー損失が生ずる。このエネルギー損失は熱エネルギーとして素子回路内に放出されるため好ましくない。このエネルギー損失は、低周波領域においては、誘電分極によって生じた双極子の電界の変化により振動するために生ずるものであり、高周波領域においては、イオン分極や電子分極によって生ずるものである。交番電界1サイクル当たり誘電体中で消費されるエネルギーと誘電体中に蓄えられるエネルギーの比を誘電正接といい、 $\tan \delta$ で表される。誘電損失は比誘電率 ϵ と材料の誘電正接の積に比例する。したがって、 $\tan \delta$ は高周波領域では周波数の増加に伴って増大する。また電子素子の高密度実装化により単位面積当たりの発熱量が多くなるので、絶縁材料の誘電損失を少しでも小さくするためには、 $\tan \delta$ の小さい材料を用いる必要がある。誘電損失の小さい低誘電性高分子材料を用いることで誘電損失および電気抵抗による発熱が抑制され、その結果信号の誤動作も少なくなることから、高周波通信分野においては電送損失(エネルギーロス)の少ない材料が強く望まれている。このように電気絶縁性で、低誘電率である等の電気特性を有する材料として、通常、ポリオレフィン、塩素化塩化ビニル樹脂、フッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ系樹脂、ビニルトリアジン樹脂(BTレジン)、架橋性ポリフェニレンオキサイド、硬化性ポリフェニレンエーテル等の熱硬化性樹脂等が種々提案されている。

【0003】 しかしながら、低誘電率の材料として電子部品(素子)材料に使用する場合、特公昭52-31272号のようなポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンはC-C結合等の共有結合を有し、かつ大きな極性基を持たないため電気特性としては絶縁抵抗性に優れているが、耐熱性が低いという欠点がある。このた

め、高温下での使用における電気特性（誘電損失、誘電率等）が悪化して、マイクロコンデンサー等の絶縁膜（層）として好適とはいえない。さらにポリエチレンやポリプロピレンはいったんフィルムとして形成させこれを接着剤を用いて導電材料に被覆接着しているが、この方法は加工工程が複雑となるばかりでなくフィルム形成層の厚みを薄くすることが非常に難しいなど、被覆層形成上の問題もある。

【0004】塩化ビニル樹脂は絶縁抵抗性が高く、耐薬品性、難燃性に優れているが、ポリオレフィンと同様耐熱性に欠け誘電損失が大きいという欠点がある。

【0005】塩素化塩化ビニル樹脂は絶縁性に優れ、耐薬品性、難燃性にも優れているが、ポリオレフィンと同様耐熱性に欠け誘電損失が大きいという欠点がある。フッ化ビニリデン樹脂、トリフルオロエチレン樹脂、およびパーフルオロエチレン樹脂のようなフッ素原子を分子鎖中に含有している重合体は、電気特性（低誘電率、低誘電損失性）、耐熱性、化学安定性に優れているが、汎用の有機溶剤に対し溶解性が低く、溶媒キャスト法等による薄膜化が困難であり、さらに熱可塑性樹脂のように熱処理加工することによって成形物、あるいはフィルム等を得るといような成形加工性、塗膜形成能に難があり、かつデバイス化を行う際かなりのコスト高となる。さらに透明性が低いため応用分野が限られるという欠点がある。またこのようなフッ素系樹脂を溶解する溶剤を用いて樹脂溶液を調製し、基板等にコーティングして基板の表面処理を行っても、ポリマーの強い撥水・疎水性により溶媒蒸発後にはポリマー被膜が被塗布体（基板等）から簡単にはがれてしまいデバイス化が困難であるという大きな欠点があり使用範囲が限定される。さらに、上記のような低誘電性汎用高分子材料は、いずれも許容最高温度が130℃未満であるため、電気機器絶縁材料として、JIS-C-4003に規定される耐熱区分がB種以下であり、耐熱性が不十分である。

【0006】一方比較的耐熱性が良好な樹脂としてエポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂に関しては、特開平6-192392号にみられるように、絶縁抵抗性、絶縁破壊強度と耐熱温度においては要求性能を満たしている。しかし、誘電率が3以上と比較的高く、満足される特性が得られていない。そして薄膜形成能に乏しいといった欠点もある。ポリフェニレンオキサイド（PPO）樹脂と多官能シアン酸エステル樹脂類、さらにこれら樹脂に他の樹脂を配合し、ラジカル重合開始剤を添加し、予備反応させてなる硬化可能な変性PPO樹脂組成物等が知られているが、誘電率の低下は十分満足できるレベルまで到っていない。

【0007】さらに耐熱性の乏しいエポキシ樹脂の改良目的で、例えばフェノールノボラック樹脂、ビニルトリ

アジン樹脂等の組み合わせも検討されているが、フィルムとして力学的特性が著しく低下するという欠点がある。

【0008】そこで電気特性を維持したまま上記の問題点、具体的には熱加工性の改良、汎用有機溶剤に対する溶解性、ならびに銅等の金属導電体（層）やガラス繊維、ガラス不織布等のガラス繊維との密着性等の改良を目的として、分岐シクロ環アモルファスフッ素系ポリマー、パーフルオロエチレンモノマーと他のモノマーとの共重合体等が提案されているが、誘電率、誘電損失等の電気特性は満たすものの、高分子主鎖中に存在するメチレン鎖の影響のために耐熱性が悪化し、有機溶剤への溶解性も不十分でデバイス基板等に対する密着性が良好なものはまだ得られていない。

【0009】このように誘電性・絶縁抵抗性に優れた低誘電率材料にさらに求められる性能として、デバイス化工程の中に必ず半田付工程が入るため少なくとも260℃×120secに耐え得るだけの耐熱性が要求され、耐酸性、耐アルカリ性等の化学的安定性、および耐湿性や機械的特性に優れたものでなければならない。これらの要求を満足する高分子素材はさらに限られ、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、熱硬化性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリエチレンテレフタレート等が知られているにすぎない。これらの高分子は薄膜形成性を有し基板に対する密着性はあるが、取り扱い上やや難点がある。例えばスピンコート法による絶縁素子膜の製造法においては前記高分子を有機溶媒に溶かして希薄溶液を作製し、スピンコートした後溶媒を蒸発させて絶縁膜を形成する際、ポリイミドやポリスルホンの良溶媒であるジメチルアセトアミドやN-メチルピロリドン等の溶剤は、極性溶媒でしかも高沸点溶媒であるため、蒸発速度が遅く絶縁膜中に一部残存する。また薄膜化する際に表面平滑度、均質性等を制御することが困難である。エポキシ変性ポリフェニレンエーテル樹脂あるいはポリフェニレンエーテル樹脂等も作業性、接着性が悪く信頼性に欠ける。またポリマー溶液の粘度は比較的高くなるため、均一でしかも平滑な膜を作製するにはかなりの技術を要するのが実状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に、金属導体層およびガラス繊維との密着性ないし接着性が良好で、かつ薄膜形成能を兼ね備え、しかも誘電率および誘電損失正接が低く絶縁性に優れ、さらには耐熱性、耐候性、加工性に優れた低誘電性高分子材料を提供することである。

【0011】そして、第二に、この低誘電性高分子材料を用いてこれ自体でフィルム化するか、これをガラス繊維に含浸させるかして得られる低誘電性で絶縁性に優れ、しかも耐熱性、耐候性、加工性に優れたフィルムを

提供することであり、第三にこのフィルムを積層して得られる低誘電性で絶縁性に優れ、しかも耐熱性、耐候性、加工性に優れた基板を提供することである。さらに第四に、上記低誘電性高分子材料から得られる高周波領域での使用に適する電子部品を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1) 単量体として少なくともフマル酸ジエステルを含む単量体組成物を重合して得られた低誘電性高分子材料。

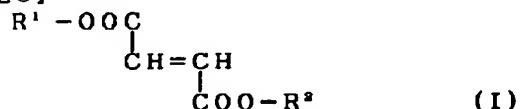
(2) 500MHz 以上の高周波帯域で使用される上記

(1) の低誘電性高分子材料。

(3) フマル酸ジエステルが下記式(I)で表される上記(1)または(2)の低誘電性高分子材料。

【0013】

【化3】



【0014】【式(I)において、R¹はアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R²はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、R¹およびR²は同一でも異なるものであってもよい。】

(4) 単量体組成物がさらに下記式(II)で表されるビニル系単量体を含む上記(1)～(3)のいずれかの低誘電性高分子材料。

【0015】

【化4】



【0016】【式(II)において、Xは水素原子またはメチル基を表し、Yはフッ素原子、塩素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、エーテル基、アシル基またはエステル基を表す。】

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの低誘電性高分子材料を用いた膜厚1μm以上のフィルム。

(6) 上記(5)のフィルムを積層した基板。

(7) 上記(1)～(4)のいずれかの低誘電性高分子材料をガラス繊維に含浸させた膜厚30μm以上のフィルム。

(8) 上記(7)のフィルムを積層した基板。

(9) 500MHz 以上の高周波帯域で使用される上記

(5)または(7)のフィルム。

(10) 500MHz 以上の高周波帯域で使用される上記

(6)または(8)の基板。

(11) 上記(1)～(4)のいずれかの低誘電性高分子

子材料を用いた500MHz 以上の高周波帯域で使用される電子部品。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0018】本発明の低誘電性高分子材料は単量体としてフマル酸ジエステルを含む単量体組成物を重合して得られたものであり、フマル酸ジエステルから誘導される繰返し単位を有するフマレート系重合体である。

10 【0019】本発明におけるフマル酸ジエステル単量体としては高分子材料としたとき、高分子材料に低誘電性や耐熱性を付与するものであれば特に限定されるものではないが、式(I)【上記化3に掲載】で表される化合物が好ましい。

【0020】式(I)について記すと、式(I)中、R¹はアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R²はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、R¹およびR²は同一でも異なるものであってもよい。

20 【0021】R¹、R²で表されるアルキル基としては、総炭素数2～12のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、さらには置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子(F、Cl)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アリール基(フェニル基等)などが挙げられる。

【0022】R¹、R²で表されるアルキル基の具体例としては、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基(n-アミル基)、sec-アミル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、4-メチル-2-ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基、2-クロロエチル基、1-ブトキシ-2-プロピル基、メトキシエチル基、ベンジル基などが挙げられる。

40 【0023】R¹、R²で表されるシクロアルキル基としては、総炭素数3～14のものが好ましく、単環であっても橋かけ環を有するものであってもよく、さらには置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては上記のアルキル基のところで例示したものと同様のものであってもよく、このほかアルキル基(メチル基等の炭素数1～14の直鎖あるいは分岐のもの)などを挙げることができる。

【0024】R¹、R²で表されるシクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ジメチルアダマンチル基などが挙

げられる。

【0025】 R^2 で表されるアリール基としては、総炭素数6～18のものが好ましく、単環が好ましいが多環（縮合環ないし環集合）であってもよく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基は、アルキル基、シクロアルキル基のところで例示したものと同様のものが挙げられる。

【0026】 R^2 で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基等が挙げられる。

【0027】 R^1 、 R^2 としては、アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。アルキル基としては、分岐を有するアルキル基が好ましく、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが好ましい。また、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基などが好ましい。

【0028】式(I)で表されるフマル酸ジエステル単量体の好適例として、具体的にはジエチルフマレート、ジ-n-プロピルフマレート、ジ-n-ヘキシルフマレート、イソプロピル-n-ヘキシルフマレート、ジイソプロピルフマレート、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-sec-ブチルフマレート、ジ-tert-ブチルフマレート、ジ-sec-アミルフマレート、n-ブチル-イソプロピルフマレート、イソプロピル-sec-ブチルフマレート、tert-ブチル-4-メチル-2-ペンチルフマレート、イソプロピル-tert-ブチルフマレート、イソプロピル-sec-アミルフマレート、ジ-4-メチル-2-ペンチルフマレート、ジ-イソアミルフマレート、ジ-4-メチル-2-ヘキシルフマレート、tert-ブチル-イソアミルフマレート等のジアルキルフマレート類；ジシクロペンチルフマレート、ジシクロヘキシルフマレート、ジシクロヘブチルフマレート、シクロペンチル-シクロヘキシルフマレート、ビス（ジメチルアダマンチル）フマレート、ビス（アダマンチル）フマレート等のジシクロアルキルフマレート類；イソプロピル-シクロヘキシルフマレート、イソプロピル-ジメチルアダマンチルフマレート、イソプロピル-アダマンチルフマレート、tert-ブチル-シクロヘキシルフマレート等のアルキルシクロアルキルフマレート類；イソプロピル-フェニルフマレート等のアルキルアリールフマレート類；tert-ブチルベンジルフマレート、イソプロピル-ベンジルフマレート等のアルキルアラールフマレート類；ジトリフルオロエチルフマレート、ジヘキサフルオロイソプロピルフマレート、ジパーフルオロイソプロピルフマレート、ジパーフルオロブチルエチルフマレート等のジフルオロアルキルフマレート類；イソプロピル-パーフルオロオクチルエチルフマレート、イソプロピル-ヘキサフルオロイソプロピルフマレート等のアルキルフルオロアルキルフマレート類；1-ブトキシ-2-プロピル-tert-ブチルフマレート、メトキシエチル-イソプロピルフマレ

ート、2-クロロエチル-イソプロピルフマレート等のその他の置換アルキルアルキルフマレート類などが挙げられる。

【0029】なかでも、ジイソプロピルフマレート、ジシクロヘキシルフマレート、ジ-sec-ブチルフマレート、ジ-tert-ブチルフマレート、イソプロピル-tert-ブチルフマレート、n-ブチル-イソプロピルフマレート、n-ヘキシル-イソプロピルフマレートなどが特に好ましい。

10 【0030】これらのジエステル類は通常のエステル化技術および異性化技術を組み合わせることにより、合成することができる。

【0031】本発明の高分子材料であるフマレート系重合体を得るに際し、上記のフマル酸ジエステル（フマレート系化合物）は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。したがって本発明のフマレート系重合体は上記のフマル酸ジエステルを1種のみ重合した単体重合体であってもよく、2種以上を重合した共重合体であってもよい。共重合体はランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよい。

20 【0032】本発明のフマレート系重合体は、このように、フマル酸ジエステルのみを単量体成分に用いたものであってもよいが、フマル酸ジエステルのほかに他の単量体を用いることができ、他の単量体成分との共重合体とすることができる。このような他の単量体成分としてはビニル系単量体（モノマー）を用いればよく、モノマーとされるビニル系単量体としては、成形加工性、フィルム成膜性、機械的強度を付与することができ、前記フマレート系化合物と共重合しうるものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは式(II)〔前記化

30 4】で表される化合物を挙げることができる。

【0033】式(II)について説明すると、Xは水素原子またはメチル基を表し、Yはフッ素原子、塩素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、エーテル基、アシル基またはエステル基を表す。

【0034】Yで表されるアルキル基としては、総炭素数1～14のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよい。

40 【0035】Yで表されるアルケニル基としては、総炭素数2～14のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、さらには置換基を有していてもよく、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。

50 【0036】Yで表されるアリール基としては、総炭素数6～18のものが好ましく、単環であっても縮合環等の多環であってもよく、さらにはハロゲン原子（F、Cl）、アルキル基（メチル基等）の置換基を有していてもよい。具体的には、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、（o-、m-、p-）トリル基、（o-、m-、p-）クロロフェニル基等が挙げられる。

【0037】Yで表されるエーテル基は、 $-OR^3$ で示され、この場合の R^3 としてはアルキル基、アリール基等が挙げられる。 R^3 で表されるアルキル基としては総炭素数が1~8であるものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、さらには置換基

(ハロゲン原子等)を有していてもよい。 R^3 で表されるアリール基としては総炭素数6~18のものが好ましく、単環が好ましいが縮合環等の多環であってもよい。

【0038】Yで表されるエーテル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

【0039】Yで表されるアシル基は $-COR^4$ で示され、この場合の R^4 としてはアルキル基、アリール基等が挙げられる。 R^4 で表されるアルキル基としては総炭素数1~8であるものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、さらには置換基(ハロゲン原子等)を有していてもよい。 R^4 で表されるアリール基としては総炭素数6~18のものが好ましく、単環が好ましいが縮合環等の多環であってもよい。

【0040】Yで表されるアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0041】Yで表されるエステル基は、 $-OCOR^5$ または $-COOR^5$ で示され、この場合の R^5 としてはアルキル基、アリール基等が挙げられる。 R^5 で表されるアルキル基としては総炭素数が1~20であるものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、さらには置換基(ハロゲン原子等)を有していてもよい。 R^5 で表されるアリール基としては総炭素数6~18のものが好ましく、単環が好ましいが縮合環等の多環であってもよい。

【0042】Yで表されるエステル基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、 $-OCOC_4H_9$ (*n*-sec)、 $-OCOC_4H_9$ (*n*-tert)、 $-OCOC(CH_3)_2CH_2CH_3$ 、 $-OCOC(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$ 、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*tert*-ブチルベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。

【0043】本発明に用いる共重成分とはオレフィン系炭化水素を主体とするビニル系モノマーであり、式(II)で表されるビニル系モノマーとしては、例えば酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2,2-ジメチルブタン酸ビニル、2,2-ジメチルペンタン酸ビニル、2-メチル-2-ブタン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2-エチル-2-メチルブタン酸ビニル等のカルボン酸ビニル類；*p*-*tert*-ブチル安息

香酸ビニル、*N*, *N*-ジメチルアミノ安息香酸ビニル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニル系単量体類；スチレン、*o*-, *m*-, *p*-クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレンおよびその核置換体などの α -置換スチレン誘導体類；*o*-, *m*-, *p*-メチルスチレン等のアルキル核置換スチレン類；塩化ビニル、フッ化ビニル等の α -オレフィン類；*p*-クロロスチレン等の*o*-, *m*-, *p*-ハロゲン化スチレン等のハロゲン核置換スチレン；エチルビニルエーテル、ビニルブチルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類； α -, β -ビニルナフタレン等のナフタレン誘導体；メチルビニルケトン、イソブチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類等の公知のラジカル重合モノマー等を好ましく挙げることができる。

【0044】このようなビニル系モノマーを製造するには、例えば酢酸ビニルと相当する有機酸とのエステル交換反応を酢酸水銀または硫酸等の存在下で行うか、他の触媒、例えば白金、ロジウム等の金属錯体、触媒の存在下反応を行うことにより容易に合成することができる。

【0045】このようなビニル系モノマーはモノマーとして1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0046】また、このようなビニル系モノマーから誘導される繰返し単位を有する本発明のフマレート系重合体は共重合体であるが、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよい。

【0047】本発明のフマル酸ジエステルから誘導される繰返し単位を有する高分子材料は低誘電性であり、成膜性、膜密着性、さらには機械的物性等の点で優れる。このような高分子材料は、前述のように、同一のフマル酸ジエステルのみを用いた単独重合体、フマル酸ジエステル同士の共重合体、フマル酸ジエステルとこれと共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体のいずれであってもよい。

【0048】またフマレート系重合体の分子量は特に限定はされないが、例えば電気絶縁フィルムおよびそれを積層して得られる電気絶縁基板を形成するには、電子部品の製造中に生ずるかなりの応力に、電気絶縁基板が耐えられるだけの機械的強度が必要とされるため、その用途等を考慮すると、高分子量体のものが望ましく、数平均分子量で、10000~150000であることが好ましい。分子量が小さくなると機械的強度および化学安定性に劣りやすくなり、耐熱性も悪くなる。特に成膜性、基板に対する膜密着性、膜欠陥をなくすために、なるべく分子量が高い方が望ましい。しかし、分子量が大きくなりすぎると均一でかつ平滑な膜の成膜が困難になるなど作業性に劣り、また加工性も悪くなる。

【0049】本発明の高分子材料は、単量体成分として前記のようなフマル酸ジエステルのみを実質的に含有する単量体組成物を重合するか、あるいはさらに単量体成分として前記のようなビニル系単量体を含有させた単量体組成物を重合するかして得られたものである。

【0050】この場合、前記のフマル酸ジエステルは原料となる単量体（原料モノマー）全体の50重量%以上、さらには60重量%以上、特に80重量%以上であることが好ましい。フマル酸ジエステル量が少なくなると、電気特性（誘電率および低誘電損失正接）、ならびに耐熱性等が不十分となり好ましくない。

【0051】一方、前記のビニル系単量体の原料モノマー全体に対する割合は、低誘電性（低誘電率、低誘電正接）、成形加工性、溶液粘度、膜密着性、さらには機械的物性等の点から0～50重量%が好ましく、さらに好ましくは0～40重量%、特に好ましくは0～20重量%である。

【0052】このようなフマレート系重合体中のフマル酸ジエステルに由来する構成成分は好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。

【0053】また、本発明で用いられるフマレート系重合体の軟化温度は200℃以上であり、通常230～350℃の範囲にある。このように軟化温度が高いのでデバイス化工程に必須の半田付工程での耐熱性は十分である。このように高軟化温度を有するのは、主鎖構造となる部分にメチレン基を有さず主鎖の炭素上に置換基が結合し、主鎖の分子鎖熱運動性が抑制されるためと考えられる。

【0054】このように本発明で用いられるフマレート系重合体はロッド状の構造を有し、剛直なポリマーである。したがって側鎖の結合に対する攻撃も受けにくく、耐熱性、耐酸・耐アルカリ性（耐エッチング性）に優れた重合体を得ることができる。

【0055】以下に、本発明で好ましく用いられるフマレート系重合体を例示する。重合体は原料モノマーで示すものとする。

【0056】I) ジーアルキルフマレート系

- I-1 ジーイソプロピルフマレート
- I-2 ジーシクロヘキシルフマレート
- I-3 ジーsec-ブチルフマレート
- I-4 ジーtert-ブチルフマレート
- I-5 tert-ブチル-イソプロピルフマレート
- I-6 ジーイソプロピルフマレート/ジーsec-ブチルフマレート
- I-7 tert-ブチル-イソプロピルフマレート/ジーイソプロピルフマレート
- I-8 ジーイソプロピルフマレート/ジーシクロヘキシルフマレート
- I-9 ジーイソプロピルフマレート/n-ブチル-イ

ソプロピルフマレート

I-10 ジーイソプロピルフマレート/n-ヘキシル-イソプロピルフマレート

I-11 ジーシクロヘキシルフマレート/n-ブチル-イソプロピルフマレート

I-12 ジーシクロヘキシルフマレート/ジーsec-ブチルフマレート

【0057】II) ジーアルキルフマレート/ビニル系

II-1 ジーイソプロピルフマレート/スチレン

10 II-2 ジーsec-ブチルフマレート/tert-ブチル安息香酸ビニル

II-3 ジーシクロヘキシルフマレート/2-エチル-2-メチルブタン酸ビニル

II-4 ジーイソプロピルフマレート/tert-ブチル安息香酸ビニル

II-5 ジーイソプロピルフマレート/p-N, N-ジメチルアミノ安息香酸ビニル

II-6 ジーシクロヘキシルフマレート/tert-ブチル安息香酸ビニル

20 II-7 シクロヘキシル-イソプロピルフマレート/酢酸ビニル

II-8 ジーtert-ブチルフマレート/ジーシクロヘキシルフマレート-tert-ブチル安息香酸ビニル

II-9 ジーイソプロピルフマレート/ジーシクロヘキシルフマレート/2-エチル-2-メチルブタン酸ビニル

II-10 ジーイソプロピルフマレート/ジーsec-ブチルフマレート/N, N-ジメチルアミノ安息香酸ビニル

30 II-11 ジーsec-ブチルフマレート/ジーシクロヘキシルフマレート/tert-ブチル安息香酸ビニル

II-12 ジーシクロヘキシルフマレート/ジーイソプロピルフマレート/スチレン

【0058】本発明において、前記のフマレート系重合体を製造するには、通常のラジカル重合法を好ましく用いることができる。重合に際し用いられる重合開始剤としては、分子量を上げるため10時間半減期温度が80℃以下の有機過酸化化合物およびアゾ化合物の1種または2種以上を好ましく用いることができる。このような重合開始剤として、例えば過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、tert-ブチルペルオキシジ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシジイソブチレート、クメンパーオキシド、tert-ブチルヒドラルパーオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、過酸化ラウロイルジアシルパーオキシド等の有機過酸化化合物、2, 2'-アゾビスブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチ

ル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等のアゾ系化合物が挙げられる。重合開始剤の使用量としては原料モノマー100重量部に対して10重量部以下が好ましく、さらに好ましくは5重量部以下である。

【0059】またこのような調製法において各モノマーを重合ないし共重合させる際の条件としては、適時重合系を不活性ガス、例えば窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等で置換ないしは雰囲気下、あるいは脱気条件下で重合させることが好ましい。重合ないし共重合させる際の温度としては使用する重合開始剤の種類により異なるが、30℃～120℃の範囲が好ましい。また重合に要する全時間は、10時間～72時間程度であることが望ましい。また原料モノマーに色素等の着色あるいは紫外線吸収剤等の添加物を加えて重合させることも可能である。

【0060】また前記ラジカル重合法としては、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、放射線重合等の汎用のビニル系モノマーのラジカル重合に用いられる数多くの重合法により行うことができる。本発明では高周波帯域用の用途において、低誘電性電気絶縁基板の電気特性として、低誘電損失正接を極めて低くすることが重要なポイントとなる。高分子材料中の低分子量体の存在が外部可塑性を引き起こし誘電損失正接を大きくし、高周波帯域における誘電特性を悪化する要因となるため、フマレート系重合体および共重合体の分子量が極めて高くなるような重合方法をとることが重要であり、仕込みモノマーの濃度を高くすることができる、例えば共重合させる際の仕込みモノマーであるフマル酸ジエステルと、ビニル系モノマーとの両モノマーの濃度を十分高くすることができる塊状重合法あるいは懸濁重合法が最も望ましい。また重合温度は高くなるにつれて重合体ないし共重合体の分子量が小さくなるので、例えば0℃から60℃の低温にてラジカル重合ないし共重合させるのが好ましい。

【0061】本発明のフマレート系重合体は、核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)等によって同定することができる。

【0062】また、末端基として目的に応じ種々のものを導入することができる。

【0063】本発明のフマレート系重合体は、塗膜等のフィルムとして、あるいはガラス繊維に含浸させてフィルムとしたり、さらにはバルク状や成形体で、そしてフィルム状のラミネーションとして、など種々の形態で用いることができる。したがって高周波用の電子機器や電子部品(共振器、フィルタ、コンデンサ、インダクタ、アンテナ等)の各種基板、チップ部品としてのフィルタ(例えば多層基板であるCフィルタ)や共振器(例えばトリプレート型共振器)、あるいは誘電体共振器等の支

持台、さらには各種基板ないし電子部品のハウジング(例えばアンテナ棒ハウジング)、ケーシング、あるいは電子部品やそのハウジングやケーシングのコーティング等に用いることができる。

【0064】基板としては、従来のガラエポ基板の代替品としての用途が期待され、具体的には部品搭載用オンボード基板、Cu張積層板等が挙げられる。さらには回路内蔵基板、アンテナ基板(パッチアンテナ等)にも用いることができる。また、放熱処理を必要とし、100MHz、130MHz用であるが、CPU用オンボード基板にも用いることができる。

【0065】また、コーティングに用いる場合、IC基板表面パシベーション材、ハイブリッドIC基板(例えばアルミナ基板)の防湿材などでき、アンダーコート、バックコート、トップコート等のいずれにも用いることができ、パシベーション機能をもつ。また、コーティング材のマトリックス材とすることもでき、C形成印刷材料とすることができる。

【0066】フィルムとするときは、本発明のフマル酸ジエステルに由来する低誘電性高分子材料を溶剤に均一に溶解させた後、溶剤を蒸散させることによって、1μm以上の膜形成能のある均一なフィルムとして得ることができる。このようなキャスト法によっては目的用途に応じて種々の厚さとすることができ、その上限は特に限定されるものではないが、通常5～10mm程度である。本発明においてキャスト法でフィルムを形成する場合に用いる型としてはガラス板、シリコンゴム板、金属板等が挙げられる。フィルムは溶剤を上記のように室温(15℃～30℃程度の温度)で蒸散させることによっても得られるが、必要に応じて40～60℃程度の温度で乾燥してもよい。このようにして電気絶縁フィルムが得られる。

【0067】また、上記フィルムから所定の厚さの基板を得るときは、上記フィルムを目的の膜厚になるよう残溶剤の状態で積層し乾燥炉中で40℃～200℃の範囲の温度で30分～8時間程度加熱すればよく、これにより、脱溶剤して目的の膜厚の強度のある基板を作製することができる。この時必要に応じて加圧プレスすることも可能である。このようにして電気絶縁基板を得ることができる。

【0068】そして、さらにはフィルム間および/または最外層に銅等の金属導体フィルムである金属導体層を積層することで多層基板を得ることができる。この場合も残溶剤の状態で金属導体フィルムと重ね合わせ、上記と同様に脱溶剤することで金属導体フィルムとの密着性が良好なものが得られる。

【0069】なお、金属導体層をパターン状に形成するときは、金属導体フィルムを所定の形状にパターン化してから密着して脱溶剤すればよい。ただし、積層、脱溶剤によって金属導体フィルムと電気絶縁フィルムとを密

着する場合、最外層となる金属導体層はパターン化してから密着しても、密着してからエッチングによる除去を行ってパターン化してもよい。

【0070】また、金属導体層は真空蒸着法等によって形成してもよい。

【0071】さらには、脱溶剤した電気絶縁フィルムに接着剤等を用いて金属導体フィルムを貼付することもでき、パターン化が必要なときの金属導体フィルムのパターン化は貼付前後のいずれであってもよい。

【0072】上記において、使用することのできる溶剤として、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ブチルクロライド、酢酸エチル、デカリン、トリクロロトリフルオロエタン、トリフルオロトルエン等の溶媒に溶解することにより得ることができる。この時のフマレート系重合体溶液の濃度としては特に制限はないが、通常フマレート系重合体が、5～30重量%の範囲で含まれるのが好ましい。濃度が30重量%より高いとフマレート系重合体溶液の粘度が高くなり、操作作業性に問題がある。この場合の粘度は常態で200～800cps程度であることが好ましい。

【0073】また、本発明では、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂フィルム基体上にフマレート系重合体の塗膜を形成してフィルム状とすることもできる。この場合の塗膜の厚さは1μm以上とすることができ、塗布溶液の濃度等を調整することで500μm程度の厚さのものまで得ることができる。また、PET等は表面にITO等の導電層を形成したものであってもよい。

【0074】塗布法としては公知のいずれの方法であってもよく、ドクターブレードコート法、スピンコート法、ディップコート法、スクリーン印刷コート法等によればよい。この場合の塗布溶液は前記と同様のものを用いればよい。

【0075】このような塗膜では例えば100μm程度の膜厚としたとき、0.05μm以上の大きさの膜欠陥は認められず、極めて平滑な表面を有し、膜質に優れたものとなる。

【0076】このように塗膜を形成したものを、フィルム基体毎積層してもよい。積層は、上記と同様に、残溶剤の状態で行って加熱してもよいし、乾燥後に適宜接着剤等を用いて貼り合わせてもよい。また、必要に応じ、前記と同様に金属導体層を形成することもできる。

【0077】また、本発明では、本発明のフマレート系重合体の溶液をガラス繊維に含浸させ、その後脱溶剤することで30μm以上、実用的には35μm以上の厚さのフィルムを得ることができる。厚さの上限は500μm程度である。このようにしてガラス繊維と高分子材料

との界面での接着性が良好なフィルムが得られる。この場合の脱溶剤は前記と同様に行えばよい。

【0078】また、前記と同様に、残溶剤のまま積層し、積層後脱溶剤して基板を作製することができる。さらには金属導体フィルム等を積層することもできる。この場合も前記と同様に行えばよい。

【0079】ガラス繊維含浸用の溶液に用いられる溶剤は、低誘電性高分子材料において良好な溶解性を示すことが必要であるが、蒸発速度等のコントロール等を考慮に入れ悪影響を及ぼさない程度の貧溶媒を合わせて用いることができる。用いられる溶剤の例を挙げると、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の各種グリコールエーテル系溶剤、ブチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、酢酸エチル等のエステル系溶剤、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、他にテトラヒドロフラン（THF）、デカリン、ジメチルスルホキシド、ブチルクロライド、トリクロロトリフルオロエタン、トリフルオロトルエン等の溶媒に溶解することにより得ることができる。これらは、何種類かを併用して用いることもできる。

【0080】この含浸液中のフマレート系重合体の含有量は、操作性等から5～30重量%とすればよい。この場合の粘度は常態で好ましくは200～800cps程度である。

【0081】上記においてガラス繊維のみならず、補強用繊維として従来よりリジッド基板の製造に用いられている任意の絶縁性繊維が使用できるが、ガラス繊維が好ましい。特に望ましくは低誘電性（低誘電率、低誘電損失正接）を有するガラス繊維を使用することが好ましい。ガラス繊維としてはガラス織布、ガラス不織布等の補強用繊維のいずれをも使用できる。

【0082】ガラス繊維含有フィルム中の高分子材料の含有量は10～70重量%が適当である。これにより強度が十分で、低誘電性を有し、耐熱性のあるフィルムないし基板となる。このような含有量は、フィルムを積層する際、あるいは基板を積層する際に樹脂のりとして高分子材料含有溶液（通常5～20重量%溶液）を塗布することによって実現されるものであってもよい。

【0083】なお、本発明にいう残溶剤の状態とは、溶剤含有量が3重量%以上、特に5～15重量%であることをいう。

【0084】本発明では、前述のようにして得られるフ

フィルムないし基板中に難燃剤、カップリング処理剤などの公知の各種の添加剤の1種もしくは2種以上を含有させることもできる。

【0085】また、本発明の高分子材料を所定の形状に成形して用いる場合は、前述のキャスト法によるフィルムのほか、キャスト法では種々の型を用いて棒状、角状、円柱状とすることができる。この際フマレート系重合体溶液の注入は必要に応じ加圧しながら行ってもよい。このほかの成形方法としてはモールドイング法、コンプレッション法、押し出し法などが挙げられ、公知の方法に準じ、本発明のフマレート系重合体を含む溶液、ペーストあるいはパテなどを用い、型にこれらを注入するなどして行えばよい。

【0086】

【発明の効果】本発明の低誘電性高分子材料は、特定の不飽和二塩基酸ジエステルの単量体もしくはこれとビニル系モノマーとを有機過酸化物系あるいはアゾ系開始剤を用いてラジカル重合ないし共重合して得られる。そのため電気絶縁フィルムおよびそれを積層した電気絶縁基板として使用する場合、電気的性能に有害な金属系化合物（重合反応開始剤）等が共重合体中に含まれることがないため（高分子材料に入り込む製造工程がない）、非常に物性が安定したものを得ることができる。そしてこの低誘電性高分子材料を用い、有機溶剤に溶解し脱溶剤することで、金属導電体との密着性が良好な電気絶縁フィルムを簡単かつ容易に形成することができ、しかもガラス繊維含有電気絶縁フィルムの作製工程において、本発明の低誘電性高分子材料を溶剤に溶解しガラス繊維に含浸させ脱溶剤するだけで、接着剤を使用することなくガラス繊維と低誘電性高分子材料との界面で接着性が良好なガラス繊維含有電気絶縁フィルムを作製することができる。

【0087】そして本発明の低誘電性高分子材料の電気的性能においては、特に周波数帯域が500MHz以上、特に500MHz～10GHzの高周波数帯域において、誘電率（ ϵ ）が1以上、特に1.8～3.0を示し、かつ誘電損失正接（ $\tan \delta$ ）が、0.01以下、通常0.001～0.01を有する低誘電性電気絶縁材料を得ることができ、また電気素子となるガラス繊維含有電気絶縁基板にすることによって、基板強度を改善し、低誘電性電気絶縁基板そのものよりも誘電損失正接をさらに下げることができる。

【0088】なお、本発明の高分子材料の絶縁抵抗率は常態における体積抵抗率で $2 \sim 5 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上である。また、絶縁破壊強度も強く、40KV/mm以上、特に44～90KV/mmとすぐれた特性を示す。

【0089】また、本発明の高分子材料は、耐熱性に優れ、半田付けの際の加熱温度に耐え得る。

【0090】さらには、強酸やアルカリに対する耐性が強く、紫外線による変色等もなく耐候性に優れる。

【0091】したがって特に高周波帯域（500MHz以上、通常500MHz～10GHz）で使用される電子機器、通信機器等の小型情報機器等に組み込まれる電気素子、電気絶縁基板への適用が可能であり、その社会的寄与は極めて大きい。本発明は、金属箔およびガラス繊維密着性、加工性および薄膜形成能を兼ね備えた高周波帯域用耐熱性低誘電性高分子材料およびそれを用いた電気絶縁基板を提供することができる。

【0092】また、本発明の高分子材料は、低誘電率、低誘電損失正接という特性をもち、さらに透明性も良好であるので、前述のような他の電子部品に応用することも可能である。

【0093】

【実施例】以下、本発明を合成例および比較例とともに示す実施例によって具体的に説明する。

【0094】まず、フマレート系重合体の合成例を示す。

【0095】合成例1

ジイソプロピルフマレート（di-iPF）10重量部を、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.1重量部、さらに精製ベンゼン1重量部をガラスアンプルにとった後、十分窒素置換を行い、減圧および脱気を繰り返して、アンプルを真空下溶封した。次にこのアンプルを40℃の振とう式の恒温槽にいれ、72時間ラジカル重合を行った。重合終了後アンプルの中にベンゼンを入れて、次に大量のメタノールに注いで重合体を沈沈させ、di-iPFの重合体を単離し、さらにベンゼン-メタノール系で再沈沈を繰り返した後、減圧乾燥させ目的の重合体を得た。

【0096】合成例2

合成例1において、di-iPFのかわりに、シシクロヘキシルフマレート（di-cHF）を用いるほかは同様にしてdi-cHFの重合体を得た。

【0097】合成例3

合成例1において、di-iPFのかわりに、ジsecブチルフマレート（di-sBF）を用いるほかは同様にしてdi-sBFの重合体を得た。

【0098】合成例4

合成例1において、di-iPFのかわりに、ジtertブチルフマレート（di-tBF）を用いるほかは同様にしてdi-tBFの重合体を得た。

【0099】合成例5

合成例1において、di-iPFのかわりに、イソプロピルtertブチルフマレート（tB-iPF）を用いるほかは同様にしてtB-iPFの重合体を得た。

【0100】合成例6

di-iPF7重量部およびdi-sBF3重量部を含有し、ラジカル開始剤として、ジ-nプロピルペルオキシジカーボネート〔以下パーロイルNPP（日本油脂

〔株〕製、商標〕と略す〕を用いた以外は合成例1と同様にしてd i - i P F / d i - s B F の共重合体を得た。

【0101】合成例7

t e r t - プチル-イソプロピルマレート (t B - i P F) 8重量部と、d i - i P F 2重量部とを、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてジイソプロピルペルオキシジカーボネート〔以下パーロイルIPP (日本油脂〔株〕製、商標)と略す〕0.01重量部、さらに精製ベンゼン0.5重量部を用いた以外は合成例6と同様にしてt B - i P F / d i - i P F の共重合体を得た。

【0102】合成例8

d i - i P F 5重量部およびd i - c H F 5重量部をガラスアンプル中にとり、ラジカル開始剤として、パーロイルNPPを0.03重量部添加し、次にアンプル内を窒素置換および減圧脱気を繰り返し十分窒素置換を行った後、アンプルを真空下密封した。次にこのアンプルを50℃の恒温槽中で72時間塊状重合を行い、その後は合成例6と同様にしてd i - i P F / d i - c H F の共重合体を得た。

【0103】合成例9

d i - i P F 8重量部およびn-プチル-イソプロピルマレート (n B u - i P F) 2重量部を用いた以外は、合成例6と同様にしてd i - i P F / n B u - i P F の共重合体を得た。

【0104】合成例10

d i - i P F 7重量部およびn-ヘキシル-イソプロピルマレート (n H e x - i P F) 3重量部を用いた以外は、合成例6と同様にしてd i - i P F / n H e x - i P F の共重合体を得た。

【0105】合成例11

d i - c H F 5重量部およびn B u - i P F 5重量部を用いた以外は、合成例6と同様にしてd i - c H F / n B u - i P F の共重合体を得た。

【0106】合成例12

d i - i P F 8重量部およびスチレン (S t) 2重量部をガラスアンプル中にとり、ラジカル重合開始剤として、パーロイルIPPを0.01重量部添加し、次にアンプル内を窒素置換および減圧脱気を繰り返し十分窒素置換を行った後、アンプルを真空下密封した。次にアンプルを30℃の恒温槽中で72時間塊状重合を行った。以下合成例6と同様にしてd i - i P F / S t の共重合体を得た。

【0107】合成例13

d i - s B F 8重量部およびt e r t - プチルビニルベンゾエート (p - t e r t - プチル安息香酸ビニル; V t B B) 2重量部を、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてパーロイルIPP、0.01重量部、さらに精製ベンゼン8重量部をガラスアンプルにと

った後、十分窒素置換を行い、減圧および脱気を繰り返し、アンプルを真空下溶封した。次にこのアンプルを40℃の振とう式の恒温槽に入れ、72時間ラジカル重合を行った。以下合成例6と同様にしてd i - s B F / V t B B の共重合体を得た。

【0108】合成例14

d i - c H F 7重量部および2-エチル-2-メチルブタン酸ビニル (V E M B) を3重量部用いた以外は、合成例6と同様にしてd i - c H F / V E M B の共重合体を得た。

【0109】合成例15

d i - i P F 8重量部およびV t B B 2重量部を用いた以外は合成例6と同様にしてd i - i P F / V t B B の共重合体を得た。

【0110】合成例16

d i - i P F 6重量部およびp-N, N-ジメチルアミノ安息香酸ビニル (V D M A B) 4重量部を用いた以外は合成例6と同様にしてd i - i P F / V D M A B の共重合体を得た。

【0111】合成例17

d i - c H F 7重量部およびV t B B 3重量部を用いた以外は合成例6と同様にしてd i - c H F / V t B B の共重合体を得た。

【0112】合成例18

シクロヘキシル-イソプロピルマレート (c H - i P F) 8重量部および酢酸ビニル (V A c) 2重量部を用いた以外は合成例6と同様にしてc H - i B F / V A c の共重合体を得た。

【0113】合成例19

d i - t B F 4重量部、d i - c H F 5重量部およびV t B B 1重量部を用い、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてパーロイルNPP 0.01重量部、さらに精製ベンゼン2重量部をガラスアンプルにとった後、十分窒素置換を行い、減圧および脱気を繰り返し、アンプルを真空下溶封した。次にアンプルを40℃の振とう式の恒温槽に入れ、72時間ラジカル重合を行った。以下合成例1と同様にしてd i - t B F / d i - c H F の共重合体を得た。

【0114】合成例20

d i - i P F 4.5重量部、d i - c H F 4.5重量部およびV E M B 1重量部を、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル (M A I B) 0.01重量部を用いた以外は合成例19と同様にしてd i - i P F / d i - c H F / V E M B の共重合体を得た。

【0115】合成例21

d i - i P F 4.8重量部、d i - s B F 4.8重量部およびV D M A B 0.4重量部を、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてパーロイルIPP 0.01重量部を用いた以外は合成例19と同様にしてd i

-iPF/di-sBF/VDMAの共重合体を得た。

【0116】合成例22

di-sBF3.5重量部、di-cHF5.5重量部およびVtBB0.1重量部を、ガラス製アンプルにとり、ラジカル重合開始剤としてNPP0.01重量部、さらに精製ベンゼン2重量部を用いた以外は合成例19と同様にしてdi-sBF/di-cHF/VtBBの共重合体を得た。

【0117】合成例23

合成例5のモノマーtB-iPF10重量部を用い、ラジカル開始剤として合成例6のパーロイルNPPを用いるほかは合成例1と同様にしてラジカル重合を行った。重合終了後アンプルの中にベンゼンを入れて、精製した重合体を溶解させてポリマー溶液とし、次に大量のメタノールに注いで重合体を沈殿させ、重合体を単離し、さらにベンゼン-メタノール系で再沈殿を繰り返した後、減圧乾燥させ目的の重合体を得た。

【0118】合成例24

合成例23においてモノマーとしてdi-cHFを用いるほかは同様にしてdi-cHFの重合体を得た。

【0119】合成例25

合成例23において、モノマーとしてdi-cHF8重量部とdi-iPF2重量部を用いるほかは同様にしてdi-cHF/di-iPFの共重合体を得た。

【0120】合成例26

合成例23において、モノマーとして合成例8と同じdi-cHF5重量部とdi-iPF5重量部を用いるほかは同様にしてdi-cHF/di-iPFの共重合体を得た。

【0121】合成例27

合成例23において、モノマーとしてdi-cHF6重量部とdi-sBF4重量部を用いるほかは同様にしてdi-cHF/di-sBFの共重合体を得た。

【0122】合成例28

合成例23において、モノマーとしてdi-cHF5重量部とdi-sBF5重量部を用いるほかは同様にしてdi-cHF/di-sBFの共重合体を得た。

【0123】合成例29

合成例23において、モノマーとしてdi-cHF4.5重量部とdi-iPF4.5重量部とSt1重量部を用いるほかは同様にしてdi-cHF/di-iPF/Stの共重合体を得た。

【0124】合成例30

合成例24と同様にモノマーとしてdi-cHFを用い、合成例24とほぼ同様の条件でdi-cHFの重合体を得た。

【0125】合成例31

合成例26に準じ、モノマーとしてdi-cHF5.8重量部とdi-iPF4.2重量部を用いるほかは同様

にしてdi-cHF/di-iPFの共重合体を得た。

【0126】合成例32

合成例27に準じ、モノマーとしてdi-cHF6.5重量部とdi-sBF3.5重量部を用いるほかは同様にしてdi-cHF/di-sBFの共重合体を得た。

【0127】合成例1~32で得られた重合体および共重合体の数平均分子量Mnを表1~表5に示す。分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定により、排除限界1000万のカラムを用いて標準ポリスチレンから換算して算出して求めた。なお、¹H-NMR、IR等によって同定した。

【0128】次に、合成例で得られた重合体を用いて以下の操作を行った。

【0129】実施例1

合成例1~22で得られた各々の重合体を精製した後、0.5gをベンゼン50mlに溶解させてポリマー溶液とし、このベンゼン溶液中のさらなる不溶物を除去するため加圧濾過して溶液粘度も均一にした。この場合の各溶液の粘度は常態で500~700cps程度である。

【0130】そして得られた溶液を底が平滑な直径20cm程度のフラットシャーレ上に注ぎ、ごみや埃が入らないようにゆっくりベンゼンを蒸発させて透明で均一な12cm×12cm×100μmの試験片を作製した。得られた試験片を用いて以下のようにして軟化温度、密着性を調べ、絶縁破壊試験を行った。

【0131】結果を表1、表2に示す。

【0132】軟化温度：JISK7126に準拠したTMA100（セイコー電子工業（株）製）を用いて測定を行った。

【0133】密着性：試験片試料にCuを3~5μm厚に真空蒸着した後、セロテープによる180度ピーリング試験を行った時のCu薄膜の剥がれ状態を観察して、密着性を評価した。表中には、◎、○、△、×で表示し、◎印は密着性が極めて良好、○印は密着性良好、△印はやや良好、×印は不良であることを示す。

【0134】絶縁破壊試験：JISC2110に準拠して行った。

【0135】上記のフラットシャーレ上で得られた試験片フィルムを残溶剤の状態で積層し、40~60℃の乾燥炉中で加熱して脱溶媒を行い、その後切断して12cm×2.0mm×2.0mmの電気絶縁基板を得た。これらの基板について誘電特性を評価した。誘電特性は、1GHz、2GHzおよび5GHzにおける誘電率εおよび誘電損失正接tanδを振動法により測定して調べた。結果を表1、2に示す。なお、表1、2には、合成例1~22で合成した重合体に応じ、試験片、基板とともにサンプルNo. 1~22として示している。また、各重合体の原料となるモノマーおよび比率ならびに合成例番号を併記する。

【0136】

10

20

30

40

50

表 1

材料 No.	重合体合成例 (番号)	重合系 ϵ/η -名称 ϵ/η -1 ϵ/η -2 ϵ/η -1 ϵ/η -2	重合系 ϵ/η -比率 ϵ/η -1 ϵ/η -2 (wt%)	分子重 Mn	誘電率 ϵ (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	誘電正接 $\tan \delta$ (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	軟化温度 (°C)	金属との密着性	線線破壊強さ (KV/mm)
1	(1)	di-IPF	100	12.4 $\times 10^4$	2.3/2.2/2.3	5.0/4.9/5.3($\times 10^{-3}$)	265	○	67.5
2	(2)	di-CHF	100	14.5 $\times 10^4$	1.8/1.8/2.0	1.8/1.8/1.9($\times 10^{-3}$)	305	○	72.2
3	(3)	di-sBF	100	11.5 $\times 10^4$	2.1/2.1/2.2	6.5/6.5/6.6($\times 10^{-3}$)	282	○	68.5
4	(4)	di-tBF	100	13.5 $\times 10^4$	1.9/1.7/1.8	4.5/4.5/4.6($\times 10^{-3}$)	203	○	78.3
5	(5)	tb-IPF	100	22.1 $\times 10^4$	2.0/2.0/1.8	3.4/3.3/3.4($\times 10^{-3}$)	220	○	65.9
6	(6)	di-IPF	60	18.5 $\times 10^4$	2.2/2.2/2.4	5.4/5.3/5.4($\times 10^{-3}$)	248	○	72.4
7	(7)	tb-IPF	80	17.2 $\times 10^4$	2.0/2.0/1.8	3.3/3.3/3.4($\times 10^{-3}$)	243	○	44.5
8	(8)	di-IPF	50	17.3 $\times 10^4$	1.9/2.1/1.9	3.6/3.7/4.2($\times 10^{-3}$)	262	○	68.4
9	(9)	di-IPF	80	12.5 $\times 10^4$	2.2/2.3/2.2	8.5/8.7/8.5($\times 10^{-3}$)	280	○	75.5
10	(10)	di-IPF	70	20.7 $\times 10^4$	2.2/2.2/2.0	6.6/6.5/6.0($\times 10^{-3}$)	270	○	64.5
11	(11)	di-CHF	50	14.9 $\times 10^4$	1.8/1.8/1.9	5.8/5.7/6.2($\times 10^{-3}$)	285	○	94.5
12	(12)	di-IPF	80	14.5 $\times 10^4$	2.2/2.2/2.3	4.6/4.5/4.7($\times 10^{-3}$)	246	○	46.4
13	(13)	di-sBF	80	12.7 $\times 10^4$	2.2/2.4/2.3	5.2/5.1/5.5($\times 10^{-3}$)	285	○	58.1
14	(14)	di-CHF	70	18.4 $\times 10^4$	2.5/2.4/2.3	4.6/4.5/4.7($\times 10^{-3}$)	265	○	62.5
15	(15)	di-IPF	80	14.5 $\times 10^4$	2.2/2.2/2.3	7.4/7.2/7.6($\times 10^{-3}$)	220	○	84.5
16	(16)	di-IPF	60	8.4 $\times 10^4$	2.5/2.5/2.3	6.5/6.3/6.5($\times 10^{-3}$)	315	○	58.5
17	(17)	di-CHF	70	11.5 $\times 10^4$	1.9/1.9/2.0	4.6/4.5/4.8($\times 10^{-3}$)	340	○	78.2
18	(18)	di-IPF	80	15.4 $\times 10^4$	2.4/2.3/2.3	4.9/4.5/4.7($\times 10^{-3}$)	295	○	74.8

表 2

重合体 No.	重合体 合成例 (番号)	重合系モノ名称 モノ1	モノ2	モノ3	重合系モノ比率 モノ1 モノ2 モノ3 (wt%)	分子重 Mn	誘電率 ϵ' (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	誘電正接 tan δ (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	軟化 温度 (°C)	金属 との密着性	絶縁破壊 強度 (N/cm)
19	(19)	di-tBF	di-cBF	VEBB	40 50 10	12.1×10^4	1.9/2.0/1.8	$3.4/3.3/3.4 (\times 10^{-3})$	220	○	64.2
20	(20)	di-lPF	di-cBF	VEBB	45 45 10	14.5×10^4	1.9/1.9/1.8	$3.3/3.1/3.2 (\times 10^{-3})$	307	○	55.4
21	(21)	di-lPF	di-sBF	VDAB	48 48 4	11.0×10^4	2.2/2.1/2.2	$3.6/3.5/3.9 (\times 10^{-3})$	284	○	72.3
22	(22)	di-sBF	di-cBF	VEBB	35 55 10	13.7×10^4	2.1/2.0/2.0	$3.7/3.6/3.8 (\times 10^{-3})$	314	○	58.5

(14)

特開平9-208627

26

【0138】実施例2

合成例23～29で得られ、精製を行った各重合体をトルエンに溶解させ、10～30重量%ポリマー溶液（粘度は常態で500～700cps程度）を調整した。この溶液を用いて、ガラスクロス（繊維）（厚さ $60 \pm 2 \mu\text{m}$ 、サカイ産業社製Dガラス）が10～25重量%の割合になるように入れ、調整したポリマー溶液を最終的に乾燥後の樹脂の固形分が全体の10～50重量%になるように含浸させて、40～80℃の乾燥炉中で4時間乾燥させて脱溶剤を行い厚さ $80 \pm 5 \mu\text{m}$ のガラス繊維含有電気絶縁フィルムを得た。このフィルムを所定の厚さにするために10～25枚積層し、再度40～60℃の乾燥炉中で2～5kg/cm²の圧力で加圧プレスして、所定の寸法（2mm×2mm×12cm）にしガラス繊維含有電気絶縁基板を作製した。またガラスクロス（厚さ $60 \pm 2 \mu\text{m}$ 、サカイ産業社製Tガラス）にかえて同様にしてガラス繊維含有電気絶縁基板を作製した。

【0139】これらのガラス繊維含有電気絶縁基板について実施例1と同様にして誘電特性を評価した。また、半田耐熱性試験の評価を以下のようにして行った。結果を表3に示す。

【0140】半田耐熱性試験：JISC0054に準拠して行い、260℃の半田浴に120秒間浸漬して、極めて良好なものを◎印とし、○印は良好なもの、△は変形はないがやや良好、×印は変形して不良であるとして表中に示している。

【0141】なお、表3には、合成例23～29で合成した重合体および上記に示したガラスクロスに依り、ガラス繊維含有電気絶縁基板をサンプルNo. 33～46で示している。またモノマー原料および比率、ならびにガラスクロスのガラス分率も併記する。さらには重合体の合成例番号も記す。

【0142】

【表3】

表 3

サンプル No.	重合体 合成例 (番号)	重合系/名称 モノ-1 モノ-2 モノ-3	重合系/比率 モノ-1 モノ-2 モノ-3 (wt%) (wt%) (wt%)	分子重 量 Mn	ガラスクロス 種類 (wt%)	誘電率 ε (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	誘電正接 tan δ (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	半田 耐熱性 260℃ ×120秒
33	(23)	tb-IPF - -	100 0 0	25.7 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.21/2.22/2.23	3.13/3.01/3.42 (×10 ⁻³)	○
34	(23)	tb-IPF - -	100 0 0	25.7 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.57/2.54/2.52	4.50/5.03/5.48 (×10 ⁻³)	○
35	(24)	di-cHF - -	100 0 0	19.5 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.33/2.32/2.26	1.77/1.86/2.15 (×10 ⁻³)	○
36	(24)	di-cHF - -	100 0 0	19.5 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.55/2.50/2.48	4.10/4.41/5.06 (×10 ⁻³)	○
37	(25)	di-cHF di-IPF -	80 20 0	21.9 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.45/2.45/2.31	2.73/2.70/2.82 (×10 ⁻³)	○
38	(25)	di-cHF di-IPF -	80 20 0	21.9 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.59/2.55/2.55	4.16/4.41/5.02 (×10 ⁻³)	○
39	(26)	di-cHF di-IPF -	50 50 0	23.5 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.13/2.09/1.98	1.82/2.01/2.17 (×10 ⁻³)	○
40	(26)	di-cHF di-IPF -	50 50 0	23.5 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.86/2.83/2.70	4.06/4.80/5.40 (×10 ⁻³)	○
41	(27)	di-cHF di-sHF -	60 40 0	21.6 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.21/2.17/1.99	2.37/2.14/2.20 (×10 ⁻³)	○
42	(27)	di-cHF di-sHF -	60 40 0	21.6 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.98/2.95/2.83	4.79/4.93/5.51 (×10 ⁻³)	○
43	(28)	di-cHF di-sHF -	50 50 0	19.9 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.31/2.29/2.27	2.04/2.30/2.81 (×10 ⁻³)	○
44	(28)	di-cHF di-sHF -	50 50 0	19.9 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.17/2.15/2.18	3.70/4.09/4.71 (×10 ⁻³)	○
45	(29)	di-cHF di-IPF St	45 45 10	13.9 ×10 ⁴	D-#7A 50±5	2.35/2.35/2.33	2.42/2.12/2.55 (×10 ⁻³)	○
46	(29)	di-cHF di-IPF St	45 45 10	13.9 ×10 ⁴	T-#7A 50±5	2.75/2.74/2.65	4.47/4.75/5.47 (×10 ⁻³)	○

【0143】比較例1

実施例1、2で用いた重合体を樹脂材料とするかわりに、市販の樹脂材料を用いて所定の寸法(2mm×2mm×1.2cm)の樹脂基板とした。

【0144】用いた樹脂材料は、低密度ポリエチレン(LDPE)(出光石油化学社製)、ポリフェニレンエーテル(PPE)(三井ポリケミカル社製)、ポリスチレン(PS)(三井東圧化学社製)、ポリカーボネート(PC)(三菱瓦斯化学社製)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)(旭化成工業社製)、テフロン(T

F)(日本バッカー社製)、ガラエポ(GE)基板(住友ベークライト社製)、熱硬化型ポリフェニレンオキサイド(PPO)基板(松下電工社製)であり、これら樹脂材料に応じサンプルNo. 51~58とする。

【0145】これらの樹脂基板について実施例1と同様にして誘電特性を調べた。また、実施例1と同様のフィルム状の試験片を用いて軟化温度、密着性および絶縁破壊強さを評価した。結果を表4に示す。

【0146】

【表4】

表 4

サンプル No.	樹脂 (種類)	誘電率 ϵ (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	誘電正接 $\tan \delta$ (測定周波数) 1GHz/2GHz/5GHz	軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	金属との 密着性	絶縁破壊 強度 (kV/mm)
51	LDPE (熱可塑性)	2.1/2.1/2.0	2.1/2.0/2.3($\times 10^{-3}$)	34	×	17.9
52	PPE (熱可塑性)	3.8/3.7/3.2	6.3/5.9/8.2($\times 10^{-3}$)	168	Δ	34.5
53	PS (熱可塑性)	2.5/2.5/2.3	0.2/0.2/0.4($\times 10^{-3}$)	114	Δ	24.6
54	PC (熱可塑性)	2.7/2.8/2.7	6.0/7.2/7.5($\times 10^{-3}$)	142	×	37.2
55	PMMA (熱可塑性)	2.4/2.5/2.4	8.9/8.4/8.6($\times 10^{-3}$)	128	○	21.5
56	TF (熱可塑性)	2.0/2.0/1.9	2.5/1.6/2.2($\times 10^{-3}$)	280	×	35.0
57	GE (熱硬化性)	4.1/4.2/4.2	8.8/7.4/8.1($\times 10^{-3}$)	—	○	35.0
58 (比較)	PFO (熱硬化性)	3.5/3.6/3.7	5.5/5.9/6.9($\times 10^{-3}$)	—	○	21.5

【0147】実施例3

合成例30～32で合成した重合体を各々重合体A～Cとし、これらの重合体A～Cを各々使い、実施例2と同様に、溶液を調液し、これに、ガラスクロス（厚さ60 \pm 2 μm 、サカイ産業社製Dガラス）を入れ、25～30 $^{\circ}\text{C}$ 、760mmHgの条件下で15～30分真空含浸処理を行った。その後含浸槽からガラスクロス（30～50cm/分の速度で引き抜き、40～60 $^{\circ}\text{C}$ の温度でガラスクロス（30cm/分の速度で搬送させて乾燥した。

【0148】この場合のガラスクロスは100mm巾のロール状のものであり、繰り出して上記作業を行った。

【0149】乾燥後のガラスクロスにおける残留溶剤量は5～7重量%であり、溶剤が残留した状態のままで100mm長さのシートにカッティングした。このものの厚さは70 μm 程度である。この溶剤量を保持したまま、さらに合成例30～32で得られた各重合体A～Cの溶液を樹脂のりとして、また重合体含有量増量のため塗布し、10～30枚程度加圧積層した。加圧積層は40～60 $^{\circ}\text{C}$ 、5～7kg/cm²の条件下で30～60分を行った。また樹脂のりの重合体濃度は重合体A、B、Cの順に15wt%、12wt%、12wt%とした。この加圧積層して得られた積層物基板（0.6mm厚）を用い、残溶剤の状態、片面に外部導体用銅箔（電解銅、35 μm 厚）を配置し、60 $^{\circ}\text{C}$ 、7kg/cm²の条件で加圧して接着し、さらに片面に適宜、順次基板あるいは内部導体用銅箔（圧延銅、32 μm 厚）を配置し、同条件で加圧接着し、この操作を繰り返した後、もう一方の最外層にも外部導体用銅箔が位置するように同様に加圧接着し、最終的に100mm長さ、100mm巾、1.2mm厚の両面Cu張基板を得た。この場合加圧接着後の乾燥は、真空乾燥（760mmHgで30分）後、常態で自然乾燥（25 $^{\circ}\text{C}$ で4日）し、さらにその後60 $^{\circ}\text{C}$ で8時間乾燥することによってした。

【0150】これらの両面Cu張基板を合成例30～32で合成した重合体A、B、Cに応じサンプルNo. 60～62とする。これらのサンプルNo. 60～62について誘電特性、Cu引張り剥離強度、半田耐熱性、耐エッチング性、ガラス転移温度Tgおよび線膨張係数 α を以下のようにして調べた。結果を表5に示す。なお、表5には市販の両面Cu張基板の特性も併記する。また、各重合体の原料となるモノマーおよび比率ならびに合成例番号も記す。

【0151】なお、サンプルNo. 60～62の積層物基板部分の合成例30～32で合成した重合体A、B、Cの含有量はこの順に、50重量%、48重量%、48重量%である。

【0152】誘電特性

100mm長さ、2mm巾、1.2mm厚の大きさの試験片を切り出し、振動法により1GHz、2GHzおよび5GHzにおける誘電率 ϵ および誘電損失 $\tan \delta$ を測定し、Qを算出した。

【0153】Cu引張り剥離強度

100mm長さ、10mm巾、1.2mm厚の大きさの試験片を切り出し、外部導体である銅箔のセロテープによる180度ピーリング試験を行い、剥離に2.0kg/cm²以上の力を要するときを良好とし、表中には良好を○で示す。

【0154】半田耐熱性

100mm長さ、10mm巾、1.2mm厚の大きさの試験片を切り出し、260 $^{\circ}\text{C}$ の半田浴に浸漬し、120秒以上経過しても外観に変化（フクレ、変形、積層破壊、変色など）がないものを良好とし、表中には良好を○で示す。

【0155】耐エッチング性

塩化第二鉄10重量%溶液に基板を25 $^{\circ}\text{C}$ で72時間浸漬して基板の状態を評価した。フクレ、光沢の劣化がな

いものを○として表中に示す。

【0156】T_g

粘弾性法にて測定した。

【0157】α

表 5

基板 重合体 合成例 (番号)	分子 量 Mn (g/mol)	誘電率 ε 1GHz/20GHz/5GHz	tan δ (Q値) 1GHz / 2GHz / 5GHz	α (20~200℃) (ppm/℃)	T _g (℃)	半田 耐熱性	剥離 強度	耐エッチ ング性
60 (30) di-cBF (100)	18.0 ×10 ⁴	2.33/2.32/2.25	1.77×10 ⁻³ / 1.86×10 ⁻³ / 2.15×10 ⁻³ (565) (538) (466)	2.0~14.8	250	○	○	○
61 (31) di-cBF /di-1PF (53/42)	21.5 ×10 ⁴	2.13/2.09/1.98	1.82×10 ⁻³ / 2.01×10 ⁻³ / 2.17×10 ⁻³ (550) (497) (451)	2.2~6.6	250	○	○	○
62 (32) di-cBF /di-sBF (65/35)	21.4 ×10 ⁴	2.21/2.17/1.99	2.37×10 ⁻³ / 2.14×10 ⁻³ / 2.29×10 ⁻³ (422) (466) (454)	3~8	250	○	○	○
<市販品>								
ポリイミド基板		4.14/4.22/4.15	6.79×10 ⁻³ / 7.39×10 ⁻³ / 8.10×10 ⁻³ (147) (135) (123)	70	153	○	○	○
ポリエポキシ/PF (PPF) 基板		3.50/3.57/3.74	5.45×10 ⁻³ / 5.86×10 ⁻³ / 6.85×10 ⁻³ (183) (171) (146)	-	-	○	○	○
ポリエポキシ/PF (PPE) 基板 I		3.33/3.33/4.01	3.85×10 ⁻³ / 4.63×10 ⁻³ / 5.84×10 ⁻³ (260) (216) (171)	70~100	250	○	○	○
ポリエポキシ/PF (PPE) 基板 II		2.31/3.72/3.76	6.65×10 ⁻³ / 8.71×10 ⁻³ / 9.72×10 ⁻³ (151) (115) (103)	80~100	250	○	○	○
PPF 基板 I		2.71/2.63/2.52	2.11×10 ⁻³ / 2.45×10 ⁻³ / 2.79×10 ⁻³ (475) (409) (360)	21~100	-	○	○	○
PPF 基板 II		--- / 3.0 / 3.2	--- / 3.1×10 ⁻³ / 3.7×10 ⁻³ (---) (327) (270)	-	-	○	○	○

TMA法にて測定した。

【0158】

【表5】

【0159】表5より、本発明の基板サンプルは高周波で低誘電性であるという特徴をもち、優れた特性を有することがわかる。特に市販のテフロン基板と称されるものと比べても同等以上の特性を示し、高周波でのQ特性が良好である。

【0160】実施例4

実施例3と同じ合成例30~32で合成した重合体A~Cを各々使い、パッチアンテナ基板を作製した。実施例3と同様にして、ガラスクロスを用い、100mm長さ、100mm巾、70μm厚のシートを得、このシートを80~100層加圧積層した。この場合、実施例3と同様

に重合体溶液を樹脂のりとして用い、重合体含有量を増すとともに接着性を向上させた。さらに、この積層物基板の片面に実施例3と同様にして外部導体の銅箔（電解銅、35μm厚）を加圧接着し、さらにもう一方の面にも同様に銅箔を加圧接着し、乾燥後、所定大きさ（70.5mm長さ、70mm巾、8.3~8.7mm厚）に切り出し、パッチアンテナ基板を得た。なお積層物基板における重合体含有量は実施例3と同様である。このアンテナ基板を用いた重合体に応じ、アンテナ基板A~Cとする。

【0161】このアンテナ基板を用いて図1に示すパッ

チアンテナを組み立てた。図1に示すように、アンテナ基板1の表面には、例えば共振周波数を1.575GHzとする近似式から計算した数値を用いて所定寸法の放射電極2が形成されており、一方裏面には接地板3が配置されている。さらに接地板3にはSMAコネクタ4が半田付けされており、裏面から給電する構成とされている。このようなものを2個用意し、図1に示すように左右対称となるよう半田5により半田付けし、パッチアンテナが得られる。

【0162】このようにして得られたものを合成例30～32で合成した重合体A～Cに応じてパッチアンテナA～Cとする。

【0163】パッチアンテナA～Cについて、アンテナ特性を調べたところ、反射特性および放射パターンが良好であり、誘電率 $\epsilon \approx 2.2$ にて設計している関係上、汎用品に比べ、形状が大きくなっているが、十分実用レベルにあることがわかった。なお、反射特性はインピーダンス50Ωからのずれを反射率を用いて評価した。測定はヒューレットパッカード社製ネットワークアナライザ1513A型を用いて行った。また放射パターンはヒューレットパッカード社製スペクトルアナライザ8513A型を用いて測定し評価した。

【0164】実施例5

実施例3と同じ合成例30～32で合成した重合体A～Cを各々使い、トリプレート型共振器を作製した。実施例3と同様にして、ガラスクロスを用い、100mm長さ、100mm巾、70 μ m厚のシートを得、このシートを20層加圧積層した。このような積層物基板を2個用意し、このうちの1個に対し、実施例3と同じ樹脂のりを各々用いてコーティングし、内部導体用の銅箔（圧延銅、2mm巾、32 μ m厚）を所定の間隔で貼付し、これにもう一つの方を残溶剤の状態（溶剂量15重量%程度）で重ね合わせて40～60℃、5～7kg/cm²の条件で30～60分圧着した。その後、真空乾燥（760mmHgで30分）を行い、常態で自然乾燥（25℃で2日）し、さらに40～60℃、5kg/cm²の加圧状態で60分乾燥した。その後、所定の寸法（26.6mm長さ、10mm巾、2mm厚）のチップに切断し、これらの各チップに対し、全面にNi電解メッキを5 μ m程度の厚さに施し、一方の端面を研磨し、内部導体を露出させて図2に示すようなトリプレート型共振器を得た。合成例30～32で合成した重合体A～Cに応じ共振器A～Cとする。図2に示すトリプレート型共振器は、以上説明したとおり、本発明の重合体A～Cで構成された直方体の誘電体部11のほぼ中心部に内部導体である電極12が設置されたものであり、電極の露出した位置端面のみオープンで、他はすべてメタライズされている。

【0165】なお、上記の共振器長さLは、下記式に従って誘電体材料の比誘電率 ϵ_r を2.3として求めたものである。また内部導体である電極の厚さは最終的に3

0 μ mであり、積層物基板における重合体の含有量は実施例3と同様である。

【0166】

$$L = 299.75 / 4 \times 1.9 \times (\epsilon_r)^{1/2}$$

【0167】このようにして得られたトリプレート型共振器A～Cの誘電特性を1.9GHzで1/4波長共振器法で調べたところ、Q値はいずれも100～200であり、実用レベルにあることがわかった。

【0168】実施例6

10 実施例3と同じ合成例30～32で合成した重合体A～Cを各々使い、TE₀₁ δ 誘電体共振器用支持台を作製した。実施例3と同様にして、ガラスクロスを用い、100mm長さ、100mm巾、70 μ m厚のシートを得、このシートを320層加圧積層し、50mm長さ、50mm巾、30mm厚に切断した後、外周を研磨し、30 \pm 0.1mm径の円柱に加工し、支持台を得た。なお、支持体中における重合体の含有量は実施例3と同様である。合成例30～32で合成した重合体A～Cに応じ支持台A～Cとする。

20 【0169】支持台A～Cを用い、図3に示すようなE₀₁ δ 誘電体共振器を組み立てた。図3の共振器は、支持台21上に通常セラミック材料で構成されたマイクロ波誘電体部22が載置されており、これらはケース23内に収納されている。そしてケース23の所定の位置には励振ループ24が設置されている。

【0170】この場合、支持台と誘電体の接着は、実施例3と同様の樹脂のりを用いて行うことができるので簡易であり、強度も十分であった。

30 【0171】また、支持台A～Cを用いたTE₀₁ δ 誘電体共振器について、TE₀₁ δ 共振器法によりQ特性を調べたところ良好であり、実用レベルにあることがわかった。

【0172】これに対し、従来より支持台に使用されている石英やステライト系セラミック材料は、誘電率 ϵ が6～9のため、マイクロ波誘電体の回りに分布するTE₀₁ δ モードの電磁界に大きな影響を与えて、Q値を低下させているという問題があった。また、支持台に載置されるマイクロ波誘電体はセラミック材料であるので支持台とマイクロ波誘電体との接着は困難であった。さらに、実験的にはテフロン（ $\epsilon \approx 2.2$ ）も使用できるが、実用上は接着が難しいために使えない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子部品の一例であるパッチアンテナの構成を示す説明図である。

【図2】本発明の電子部品の一例であるトリプレート型共振器の構成を示す斜視図である。

【図3】本発明の電子部品の一例であるTE₀₁ δ モード誘電体共振器の構成を示す説明図である。

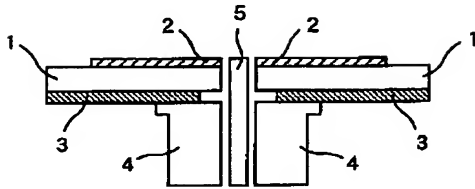
【符号の説明】

50 1 アンテナ基板

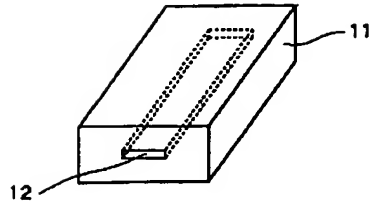
35

- 2 放射電極
- 3 接地板
- 4 SMAコネクタ
- 5 半田

【図 1】



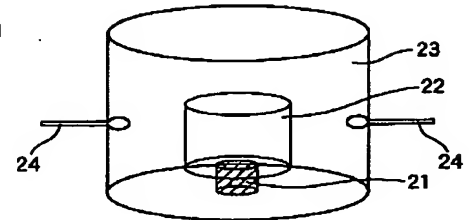
【図 2】



36

- 1 1 誘電体部
- 1 2 電極
- 2 1 支持台
- 2 2 マイクロ波誘電体部

【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 斎藤 直樹
兵庫県西宮市門戸岡田町 6 番 23 号
- (72)発明者 今村 康宏
茨城県つくば市春日 2 丁目 26 番 2 号
- (72)発明者 海谷 法博
茨城県結城郡石下町古門木 534 番地

- (72)発明者 高橋 毅
東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内
- (72)発明者 八鍬 淳
東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内
- (72)発明者 二宮 秀明
東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内